

(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) Publication of Laid-Open Patent Application (A)

(11) Publication Number of Patent Application:

Japanese Patent Laid-Open Publication No. 2000-260562
(P2000-260562A)

(43) Publication Date of Application: September 22, 2000

(51) Int. Cl.⁷: H05B 33/04, C23C 14/08, H05B 33/14

Identification Mark

FI: H05B 33/04, C23C 14/08, H05B 33/14

J, A

Theme Code (reference): 3K007, 4K029

Request for Examination: Not requested

Number of Claims: 2

OL

Total 8 pages

(21) Application Number:

Japanese Patent Application No. 11-65508

(22) Date of Filing: March 11, 1999

(71) Applicant: 000003207

Toyota Motor Corporation

1 Toyota-cho, Toyota-shi, Aichi

(71) Applicant: 593163449

Toshima Manufacturing Co., Ltd.

1414 Shimonomoto, Higashimatsuyama-Shi, Saitama

(72) Inventor: Kazuhide OTA

c/o Toyota Motor Corporation

1 Toyota-cho, Toyota-shi, Aichi

(74) Representative: 100081776

Patent Attorney Hiroshi Okawa

Continued to the last page

(54) [Title of the Invention]

Moisture Absorptive Film and Organic EL Display Device

(57) [Abstract]

[Problem to be Solved] To provide a highly-pure and highly-homogeneous moisture absorptive film whose moisture absorbing performance is high.

[Means for Solving the Problem] An organic EL display device of the invention is

provided with a glass substrate 1 as a transparent substrate, an organic EL element 2 formed of a transparent electrode layer 21 formed on the transparent substrate 1, an organic EL luminescent layer 22 formed on the transparent electrode layer 21 and a metal electrode layer 23 formed on the organic EL luminescent layer 22, and a back glass substrate 3 as a sealing member which is joined to the transparent substrate 1 so as to cover the organic EL element 2, while filling the interior with an inert fluid. A moisture absorptive film 6 made of an alkaline earth monoxide (BaO) formed by a PVD method using an alkaline earth peroxide (BaO_2) as a target material is formed on the internal surface of the back glass substrate 3. By using an alkaline earth peroxide which is stable in the atmosphere as a target material, a highly-pure and highly-homogeneous moisture absorptive film 6 whose moisture absorbing performance is high is obtained.

[Scope of Claims]

[Claim 1] A moisture absorptive film made of an alkaline earth monoxide, formed by a PVD method using an alkaline earth peroxide as a starting material.

[Claim 2] An organic EL display device comprising:

a transparent substrate;

an organic EL element formed of a transparent electrode layer formed on the transparent substrate, an organic EL luminescent layer formed on the transparent electrode layer and a metal electrode layer formed on the organic EL luminescent layer; and

a sealing member which is joined to the transparent substrate so as to cover the organic EL element, while filling the interior with an inert fluid, wherein

a moisture absorptive film made of an alkaline earth monoxide, formed by a PVD method using an alkaline earth peroxide as a starting material, is formed on at least one of a non-luminescent part on the organic EL element and an internal surface of the sealing member.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The present invention relates to a moisture absorptive film and an organic EL display device. In more detail, it relates to a moisture absorptive film made of an alkaline earth monoxide and an organic EL display device provided with the moisture absorptive film.

[0002]

[Prior Art] As a display device for displaying, a cathode ray tube, liquid crystal, plasma, a light-emitting diode, EL (electro luminescence) and the like are known

conventionally, and they are widely used for a computer display, a back panel of a liquid crystal display and the like.

[0003] Among them, EL is expected as a thin display element, since it is self-luminous and able to be a thin film. And, organic thin film EL which can be driven with a low voltage has been receiving attention recently as a thin film direct-current EL. Generally, an organic EL element is structured by a transparent electrode layer formed on a transparent substrate, an organic EL luminescent layer formed on the transparent electrode layer, and a metal electrode layer formed on the organic EL luminescent layer. And, by power distribution to the transparent electrode layer and the metal electrode layer, holes and electrons injected by each electrode are recombined in the organic EL luminescent layer, and a luminous phenomenon occurs by the energy at this time. This luminous phenomenon is injection luminescence similar to a light-emitting diode, and is characterized in that the light-emitting voltage is as low as 10 V or less.

[0004] As an organic EL display device using such an organic EL element, one with the above-described organic EL element structure as a unit pixel, and the unit pixels arranged two-dimensionally in a plane on a transparent substrate, which are matrix-driven, is known. This is made by forming a group of striped transparent electrodes on the transparent substrate, forming an organic EL luminescent layer on the group of transparent electrodes, and forming a group of striped metal electrodes which are at right angle to the group of transparent electrodes on the organic EL luminescent layer, sequentially, and arranging unit pixels two-dimensionally in a plane so that the points where the group of transparent electrodes and the group of metal electrodes intersect have the organic EL element structures as the unit pixels. In the display device of this system, points where two striped electrodes to which a voltage is applied intersect become luminescent parts. Therefore, images can be displayed by shifting stripes to which a voltage is applied so as to emit light. And, the light emitted from the organic EL luminescent layer penetrates through the transparent electrode and the transparent substrate directly or after reflected by the metal electrode, and is emitted from the display side surface of the transparent substrate, then is viewed.

[0005] However, an organic luminescent material used for an organic EL element is disadvantageous in that it is weak in water and its life is shortened by moisture. In addition, a metal electrode layer such as Mg alloy used for an organic EL element has also a disadvantage that resistance to water and oxygen is low. Then, in Japanese Patent Laid-Open Publication No. 9-148066, an organic EL display device with an organic EL element sealed in a sealing member and an absorbent placed on the internal

surface of the sealing member is disclosed.

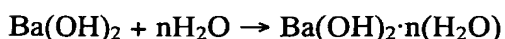
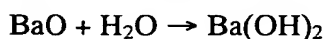
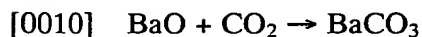
[0006] As shown in Fig. 6, this organic EL display device is provided with a transparent glass substrate 80, and an organic EL element 81 formed of a transparent electrode layer 81a formed on the glass substrate 80, an organic EL luminescent layer 81b formed on the transparent electrode layer 81a and a metal electrode layer 81c formed on the organic EL luminescent layer 81b, and a sealing member 83 is joined to the glass substrate 80, with a sealing agent 82 therebetween, so as to cover the organic EL element 81, while filling the interior with an inert gas. And, an absorbent 84 is fixed on the internal surface of the sealing member 83 by an adhesive.

[0007] In this organic EL display device, the sealing member 83 is joined to the periphery of the glass substrate 80 so as to cover the organic EL element 81, while filling the interior with the inert gas, so that the organic EL element 1 can be sealed from the atmospheric air. In addition, by the absorbent 84 fixed on the internal surface of the sealing member 83, moisture which comes in the enclosed space through the sealing agent 82 can be absorbed. Therefore, dryness in the enclosed space is increased and the element life can be extended.

[0008]

[Problems to be Solved by the Invention] Here, monoxides of alkaline earth metals such as Ca, Ba and Mg are shown as one of the examples of the above-described absorbent. And, using this alkaline earth metal monoxide as a starting material, a PVD method (physical vapor deposition method) such as a vacuum evaporation method and sputtering is performed, and a moisture absorptive film made of an alkaline earth metal monoxide can be formed on the internal surface of the above-described sealing substrate 83.

[0009] However, in the case where a moisture absorptive film made of an alkaline earth metal monoxide is formed on the internal surface of the above-described sealing member 83 by a PVD method using an alkaline earth metal monoxide as a starting material, there are following problems. That is, an alkaline earth metal monoxide is unstable in the atmosphere, and easily changes into a hydrate or a carbon oxide. For example, barium monoxide (BaO) reacts with CO₂ and H₂O in the following ways, and changes into a hydrate such as BaCO₃·n(H₂O) and Ba(OH)₂·n(H₂O), or a carbon oxide of BaCO₃.



Therefore, in the case where a moisture absorptive film is formed by a PVD method using an alkaline earth metal monoxide in a powdered state as the starting material, or sintering the powder and using the sintered body as the starting material, impurities such as a hydrate and a carbon oxide exist in the starting material, so the film cannot be formed stably. Furthermore, the quality of the formed film is inhomogeneous and the purity is low, so that it is difficult to form a homogeneous and highly-pure moisture absorptive film, that is, a moisture absorptive film whose moisture absorbing performance is high.

[0011] In addition, in the case where a moisture absorptive film is formed on the internal surface of the sealing member 83, an enclosed space exists between the organic EL element 81 and the moisture absorptive film, and there is a distance between the two, so that it is difficult to effectively prevent water from coming into the organic EL luminescent layer 81b of the organic EL element 81 and the like. The present invention is made in view of the above-described circumstances, and its first technical problem to be solved is providing a highly-pure and highly-homogeneous moisture absorptive film whose moisture absorbing performance is high, and its second technical problem to be solved is providing an organic EL display device provided with a moisture absorptive film which can effectively prevent water from coming into an organic EL luminescent layer of an organic EL element and the like.

[0012]

[Means for Solving the Problems] A moisture absorptive film of the present invention which solves the above-described first problem is made of an alkaline earth monoxide, formed by a PVD method using an alkaline earth peroxide as a starting material. An organic EL display device of the present invention which solves the above-described second problem is an organic EL display device comprising: a transparent substrate; an organic EL element formed of a transparent electrode layer formed on the transparent substrate, an organic EL luminescent layer formed on the transparent electrode layer and a metal electrode layer formed on the organic EL luminescent layer; and a sealing member which is joined to the transparent substrate so as to cover the organic EL element, while filling the interior with an inert fluid, wherein a moisture absorptive film made of an alkaline earth monoxide, formed by a PVD method using an alkaline earth peroxide as a starting material, is formed on at least one of a non-luminescent part on the organic EL element and an internal surface of the sealing member.

[0013]

[Embodiment Mode] A moisture absorptive film of the invention is made of an alkaline earth monoxide, formed by a PVD method using an alkaline earth peroxide as a

starting material. An alkaline earth peroxide can be maintained stably in the atmosphere, unlike an alkaline earth monoxide. Therefore, in the case where a moisture absorptive film made of an alkaline earth monoxide is formed by a PVD method using a powder of alkaline earth peroxide as a starting material, or sintering the powder of alkaline earth peroxide and using the sintered body as the starting material, there is no impurity such as a hydrate and a carbon oxide in the starting material, in a grain boundary of the sintered body, for example, so that a homogeneous and highly-pure moisture absorptive film can be formed. Therefore, the moisture absorptive film of the invention which is formed by using an alkaline earth peroxide as the starting material has a high moisture absorbing performance.

[0014] The above-described alkaline earth peroxide means a dioxide of an alkaline earth metal, that is, an oxide of an alkaline earth metal having O_2^{2-} , and it is generated by heating an alkaline earth metal in the air or in oxygen. Alkaline earth metals include Ca, Sr, Ba, Ra, Be and Mg. Although any of these can be used for the moisture absorptive film of the invention, Ca, Sr, Ba and Mg can be preferably used, considering the cost, easiness of acquisition of the highly-pure material, usefulness and the like.

[0015] In order to form a moisture absorptive film made of an alkaline earth monoxide from the alkaline earth metal peroxide by a PVD method, a PVD method should be performed using a powder of the alkaline earth peroxide as a starting material or using the sintered body formed by sintering the powder as a starting material. The adjustment condition for a powder of alkaline earth peroxide is not limited specially, and a usual condition may be used. For example, in the case of obtaining BaO_2 powder, Ba powder, $BaO \cdot n(H_2O)$ powder or $BaO \cdot CO_3$ powder should be heated in an oxygen atmosphere at approximately 500 °C, so that BaO_2 powder is made.

[0016] In addition, the sintering condition for a sintered body of an alkaline earth peroxide is not limited specially, and a usual condition may be used. For example, in the case of obtaining a sintered body of BaO_2 powder, BaO_2 is sintered in the atmosphere for approximately 30 to 60 minutes, at a temperature a little lower than 450 °C which is a melting point of BaO_2 (that is, approximately 400 to 440 °C). In the case of sintering an alkaline earth monoxide, BaO, for example, sintering is performed at approximately 1000 °C or more, but sintering at lower temperature is possible in the case of sintering an alkaline earth peroxide, compared to this, so it is advantageous in cost and the like.

[0017] The above-described PVD method is not limited specially, and a vacuum evaporation method such as an ion beam heating method and an ion plating method, sputtering, and the like can be adopted preferably. The film forming condition can be

also set arbitrarily according to the starting material, thickness of the moisture absorptive film to be formed and the like. For example, the film forming condition of the case where the ion beam heating method is adopted can be as follows:

output power: approximately 1 to 20 kV, approximately 0.05 to 0.3 A

degree of vacuum: 2×10^{-6} Pa or less

film forming speed: approximately 0.1 to 1.0 nm/sec

And the film forming condition of the case where the ion plating method is adopted can be as follows:

output power: approximately 1 to 20 kV, approximately 0.05 to 0.3 A

degree of vacuum: approximately 0.5 to 2×10^{-4} Pa (argon pressure)

film forming speed: approximately 0.05 to 0.3 nm/sec

And the film forming condition of the case where the sputtering is adopted can be as follows:

output power: approximately 50 to 500 W

degree of vacuum: approximately 1 to 8×10^{-4} Pa (argon pressure)

film forming speed: approximately 5 to 40 nm/sec

[0018] Here, in the case of forming a moisture absorptive film on an organic EL element, it is preferable that a vacuum evaporation method such as an ion beam heating method is adopted, from a standpoint of controlling damage on the element when forming the film. Although the thickness of the above-described moisture absorptive film is not limited specially, the thicker the film thickness is, the higher its moisture absorbing performance becomes, so it can be set arbitrarily so as to have a desired moisture absorbing performance. However, when the thickness of the moisture absorptive film is made too thick, the film forming cost might increase and the moisture absorptive film might be peeled off. Therefore, in the case of applying it to an organic EL display device, it is preferable that the thickness of the moisture absorptive film is 100 μm or less, and more preferably approximately 0.1 to 30 μm .

[0019] In addition, in the case of applying a moisture absorptive film of the invention to an organic EL display device, this moisture absorptive film can be formed on the internal surface of a sealing member which is joined to a transparent substrate so as to cover an organic EL element, making an enclosed space filled with an inert fluid between the sealing member and the transparent substrate. However, from a standpoint of more surely preventing water from coming into an organic EL luminescent layer and the like, it is preferable that this moisture absorptive film is formed on the organic EL element. In this case, it is preferable that the moisture absorptive film is formed partially in a non-luminescent part on the organic EL element

so as to prevent a luminescent part of the organic EL element from being damaged by heat or the like when the moisture absorptive film is formed by a PVD method. In the case where the moisture absorptive film is formed partially in the non-luminescent part on the organic EL element as this, water and oxygen absorbed to the moisture absorptive film can be prevented from having harmful effects on the metal electrode layer of the luminescent part and the like, and it is unnecessary to cover the metal electrode layer with a stable protective film so as to prevent the harmful effects, as described later, which is advantageous for the cost and production. The mode in which the moisture absorptive film is formed partially in a non-luminescent part on an organic EL element is more preferably adopted to the case where many non-luminescent parts exist on an organic EL element, like a segment display of a clock or the like, or the case where the pattern is rough enough to be formed with a mask.

[0020] Here, it is possible that the moisture absorptive film is formed all over the surface on the organic EL element, and in this case, by further forming a protective film such as an SiO_2 film and a resin film on this moisture absorptive film; a sealing member can be omitted. In addition, in the case of forming a moisture absorptive film in a luminescent part on the organic EL element (including the case of forming a moisture absorptive film all over the surface on the organic EL element), it is preferable that the metal electrode layer is covered with a stable protective film (an SiO_2 film, an MgF film or the like) and the moisture absorptive film is formed thereon so that water and oxygen absorbed to the moisture absorptive film are prevented from having harmful effects on the metal electrode layer and the like.

[0021] In addition, it is of course possible that the above-described moisture absorptive films are formed in a non-luminescent part on an organic EL element and on the internal surface of a sealing member both, and in this case, the life of the organic EL element can be further extended by the moisture absorbing effect of each moisture absorptive film. As the above, in an organic EL display device of the invention with a moisture absorptive film made of an alkaline earth monoxide, formed by a PVD method using an alkaline earth peroxide as a starting material on the organic EL element, at least one of a non-luminescent part on the organic EL element or on the internal surface of a sealing member, the life of the organic EL element can be extended by a moisture absorbing effect of the moisture absorptive film whose moisture absorbing performance is high. Furthermore, when the above-described moisture absorptive film is formed in a non-luminescent part on the organic EL element, the distance between the organic EL luminescent layer of the organic EL element or the like and the moisture absorptive film is extremely short. Therefore, water can be surely prevented from coming into the

organic EL luminescent layer and the like by the moisture absorptive film, and the life of the organic EL element can be effectively extended.

[0022] This organic EL display device can be provided with a transparent substrate, an organic EL element formed of a transparent electrode layer formed on the transparent substrate, an organic EL luminescent layer formed on the transparent electrode layer and a metal electrode layer formed on the organic EL luminescent layer, and a sealing member which is joined to the transparent substrate so as to cover the organic EL element, while filling the interior with an inert fluid.

[0023] As the transparent substrate, a glass substrate is usually used, and a synthetic resin substrate can be also used. Furthermore, a flexible synthetic resin film can be used as the transparent substrate. In the case of using a synthetic resin film, it is preferable that a supplementary moisture absorptive film is formed between the synthetic resin film and the transparent electrode layer formed on the synthetic resin film so as to absorb water and the like which comes in from the outside, penetrating through this synthetic resin film itself.

[0024] In the same way as the conventional case, the organic EL element is formed of a transparent electrode layer formed on the transparent substrate, an organic EL luminescent layer formed on the transparent electrode layer and a metal electrode layer formed on the organic EL luminescent layer. As a material for the transparent electrode layer, ITO (indium tin oxide), AZO (Al-added ZnO), SnO₂ and the like can be cited as examples, in the same way as the conventional case. This transparent electrode layer can be formed by sputtering or the like. The pattern of the transparent electrode layer is not limited specially, and it can be formed to be the same pattern as the conventional case, such as stripes.

[0025] The organic EL luminescent layer can be structured by a hole transporting layer, a luminous body layer formed on the hole transporting layer and an electron transporting layer formed on the luminous body layer, in the same way as the conventional case. This organic EL luminescent layer can be formed by using a vacuum evaporation method, a Langmuir-blodgett evaporation method, a dip coating method, a spin coating method, a vacuum gas evaporation method, an organic molecular beam epitaxial method or the like.

[0026] As a material for the metal electrode layer, conductive metal such as Mg-Ag alloy and Al can be cited as examples. Since this metal electrode layer is formed on the organic EL luminescent layer, it cannot be formed using a film forming method at a high temperature or with a high energy gas operating, such as sputtering. Therefore, the material for the metal electrode layer is selected from materials which can be formed

by an evaporation method and the like.

[0027] As for a shape of the sealing member, it is not limited specially, as long as it can seal the organic EL element in the sealing member, keeping airtight. For example, a box type sealing glass or resin having an opening on one surface, or a plate type one may be used, joining the periphery of this sealing glass or the like and the periphery of the transparent substrate with a sealing agent such as an adhesive. Or, the enclosed space may be structured only by a box type sealing member, placing the transparent substrate and the organic EL element inside of it.

[0028] A space between the sealing member and the metal electrode layer of the organic EL element or the moisture absorptive film is generally made to be 10 to 150 μm . When this space is too narrow, the sealing member and the organic EL element may have contact with each other, damaging the organic EL element. In addition, it is possible that a spacer is placed in the enclosed space except the organic EL element part so as to prevent the organic EL element from being damaged. Furthermore, as for an inert substance which fills the enclosed space, a substance that is inert to the organic EL element, the sealing member and the sealing agent is good, and an inert gas such as a nitrogen gas, a helium gas and an argon gas, or an inert fluid of fluorine series may be used.

[0029]

[Embodiment] Hereinafter, the present invention will be described specifically by embodiments.

(Embodiment 1) An organic EL display device of the embodiment 1 shown in Fig. 1 is an organic EL display device with a moisture absorptive film of the invention provided on the internal surface of the sealing member.

[0030] This organic EL display device is structured by a glass substrate 1 as a transparent substrate, an organic EL element 2 formed of a transparent electrode layer 21 made of an ITO film formed on the glass substrate 1, an organic EL luminescent layer 22 formed on the transparent electrode layer 21 and a metal electrode layer 23 made of Mg-Ag alloy formed on the organic EL luminescent layer 22, a back glass substrate 3 as a sealing member which is joined to the transparent substrate 1 so as to cover the organic EL element 2, while filling the interior with an inert fluid, an adhesive 5 as a sealing agent joining the periphery of the glass substrate 1 and the periphery of the back glass substrate 3 to each other so as to form an enclosed space 4 therebetween, and a moisture absorptive film 6 formed on the internal surface of the back glass substrate 3.

[0031] The glass substrate 1 and the back glass substrate 3 are made of soda-lime

glass, and each thickness is 1.1 mm. The transparent electrode layer 21 is formed in stripes on the glass substrate 1 by sputtering, and the thickness is 1000 to 2000 Å. In addition, the organic EL luminescent layer 22 is structured by a hole transporting layer formed almost all over the surface on the transparent electrode layer 21, a luminous body layer formed on the hole transporting layer and an electron transporting layer formed on the luminous body layer, each of them is formed of a known organic material by an evaporation method, and the thickness of the whole is 1000 to 1500 Å.

[0032] The metal electrode layer 23 is formed by an evaporation method through a mask, to a thickness of 1500 to 2000 Å, making stripes that are right angles to the transparent electrode layer 21. Accordingly, in this organic EL element 2, light is emitted by applying a direct current voltage to the organic EL luminescent layer 22 through the transparent electrode layer 21 and the metal electrode layer 23 driven by a dot matrix system, and the emitted light is viewed from the surface of the glass substrate 1, penetrating through the transparent electrode layer 21 and the glass substrate 1. In addition, when a current is applied as selecting a predetermined point of the matrix which is formed by the transparent electrode layer 21 and the metal electrode layer 23, the point becomes a pixel, so that it becomes possible that an image is displayed as a display.

[0033] The moisture absorptive film 6 formed on the internal surface of the back glass substrate 3 is made of an alkaline earth monoxide formed by a PVD method using an alkaline earth peroxide as a starting material. Specifically, the moisture absorptive film 6 is made of barium monoxide (BaO) formed by an ion plating method using a sintered body obtained by sintering a barium dioxide (BaO₂) powder in the atmosphere under the condition of 440 °C × 30 min as a target, and it is formed on the internal surface of the back glass substrate 3 to a thickness of 1.0 μm. Hereinafter, a film forming method of the moisture absorptive film 6 will be described in detail.

[0034] First, alkali cleaning, pure water cleaning, spin drying with dry nitrogen, wet cleaning using ultrasound, and dry cleaning by ultraviolet rays are performed sequentially, and the surface is cleaned up so that the contact angle by pure water is approximately 5°. And, after RF reverse sputtering (a method of cleaning by making gas particles such as Ar collide directly with a substrate surface) is performed, under vacuum of 2.0×10^{-6} Pa, using a device capable of evaporation and sputtering, the back glass substrate 3 is heated to 250 °C and the surface is further cleaned up. And, in the condition where the back glass substrate 3 is heated to 250 °C, DC ion plating is performed using the above-described sintered body of barium dioxide as a target, so that the moisture absorptive film 6 made of barium monoxide (BaO) is formed on the

surface of the back glass substrate 3. The film forming condition of the ion plating is as described below. When components of the obtained moisture absorptive film 6 is checked by X-ray analysis and EPMA, the moisture absorptive film 6 is made of BaO only, and there is no impurity existing in the moisture absorptive film 6. In addition, density of the moisture absorptive film 6 is 5.72 g/cm^3 , which is almost the same as density of bulk.

[0035] output power: 10 kV, 0.15 A

degree of vacuum: $1.33 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ (Ar pressure)

film forming speed: approximately 50 nm/sec

As for the back glass substrate 3 on which the moisture absorptive film 6 is formed as described above and the glass substrate 1 on which the above-described organic EL element 2 is formed, the peripheries of each of them are joined together by a UV cure adhesive 5 in a nitrogen gas atmosphere of 1 atm. By using a UV cure adhesive, a problem that the organic EL element 2 deteriorates by being heated at the time of adhesion is prevented. In addition, the adhesive 5 is provided on the surface of the glass substrate 1 that is exposed without existence of the transparent electrode layer 21, the organic EL luminescent layer 22 and the metal electrode layer 23. In this way, the airtight enclosed space 4 is formed by the glass substrate 1, the back glass substrate 3 and the adhesive 5, and a nitrogen gas fills this enclosed space 4. The pressure of the nitrogen gas is set to be 1 atm at room temperature (25°C). In addition, inclusion of the nitrogen gas into the enclosed space 4 can be performed by joining the glass substrate 1 on which the organic EL element 2 is formed beforehand and the back glass substrate 3 together by an adhesive 6 in a nitrogen gas.

[0036] In the organic EL display device of the present embodiment, the moisture absorptive film 6 made of an alkaline earth monoxide (BaO) only, formed by an ion plating method using an alkaline earth peroxide (BaO_2) as a starting material, is formed on the internal surface of the back glass substrate 3 as a sealing member which seals the organic EL element 2. As the above, since the moisture absorptive film 6 is formed using an alkaline earth peroxide which is stable in the atmosphere as a target, the moisture absorptive film 6 is homogeneous and highly-pure, therefore it has a high moisture absorbing performance. So, in the organic EL display device of the present embodiment, water is effectively prevented from coming into the organic EL luminescent layer 22 of the organic EL element 2 and the like, and the life of the organic EL element 2 can be extended.

[0037] In the case of manufacturing the organic EL display device of the above-described embodiment 1, a plurality of organic EL display devices can be

manufactured with high productivity in a following way: using a large glass substrate 1 and a large back glass substrate 3, a plurality of organic EL elements 2 are formed on the glass substrate 1, and a moisture absorptive film is formed all over the surface of the back glass substrate 3 or a plurality of moisture absorptive films 6 are formed in predetermined positions by using a mask, and after that, an adhesive 5 is applied to predetermined positions, then the two substrates are joined together, and lastly it is divided.

[0038] (Comparative Example 1) Conditions other than using BaO as an alkaline earth monoxide as a starting material instead of BaO₂ as an alkaline earth peroxide are the same as the above-described embodiment 1.

(Comparative Example 2) Conditions other than not forming a moisture absorptive film 6 are the same as the above-described embodiment 1.

[0039] (Evaluation) As for the organic EL display devices of the above-described embodiment 1, comparative examples 1 and 2, the moisture absorbing performance of the moisture absorptive film 6 is evaluated. This is conducted by leaving the organic EL display device in a high temperature and high humidity atmosphere where the temperature is 85 °C and the relative humidity is 85 %, and observing how a dark spot of 8 to 15 μm in diameter which is seen in the initial state before left in the above-described conditions grows. The observation, that is, the relation between time of leaving the organic EL display device in the above-described conditions and the diameter of the dark spot, is shown in Fig. 2. Here, Fig. 2 shows the average observation of 30 samples. Furthermore, increase in diameter of the dark spot means that water is coming in the organic EL element 2, that is, the moisture absorbing performance by the moisture absorptive film 6 is decreasing.

[0040] As is clear from Fig. 2, as for the organic EL display device of the comparative example 1 provided with the moisture absorptive film formed using BaO as an alkaline earth monoxide as a starting material and the organic EL display device of the comparative example 2 without a moisture absorptive film, growing ratio of the dark spot to time of the leaving is large, and the organic EL element 2 and the like deteriorate a lot with time. On the contrary, as for the organic EL display device of the embodiment 1 provided with the moisture absorptive film 6 formed using BaO₂ as an alkaline earth peroxide as a starting material, growing ratio of the dark spot is extremely smaller and deteriorating degree of the organic EL element 2 and the like by water is smaller, compared to the comparative example 1 and 2 ones. Therefore, it is found that the moisture absorptive film 6 formed using BaO₂ as an alkaline earth peroxide as a starting material has a high moisture absorbing performance.

[0041] (Second Embodiment) An organic EL display device of the embodiment 2 shown in Fig. 3 and Fig. 4 is provided with the above-described moisture absorptive film 6 which is formed using BaO_2 as an alkaline earth peroxide as a starting material, partially in a non-luminescent part on the organic EL element 2. That is, in this organic EL display device, after the organic EL element 2 driven by a dot matrix system is formed on the glass substrate 1 in the same way as the above-described embodiment 1, a masking treatment is performed so that the above-described moisture absorptive film 6 is formed only in the periphery on the organic EL luminescent layer 22 where the metal electrode layer 23 is not formed. In Fig. 4, a region A shown with dotted diagonal lines is a luminescent part region where the metal electrode layer 23 is formed, and a region B around the region A, which is shown with diagonal lines, is a non-luminescent part region, that is a region where the moisture absorptive film 6 is formed.

[0042] In the same way as the above-described embodiment 1, the moisture absorptive film 6 is made of only BaO formed by an ion plating method using BaO_2 as an alkaline earth peroxide as a starting material, and the thickness is $1\ \mu\text{m}$, in the same way as the above-described embodiment 1. The other structure is the same as the above-described embodiment 1. In this organic EL display device, since the moisture absorptive film 6 is formed partially in the non-luminescent part region B on the organic EL element 2, the distance between the organic EL luminescent layer 22 of the organic EL element 2 and the like and the moisture absorptive film 6 is extremely short. Therefore, water is surely prevented from coming into the organic EL luminescent layer 22 and the like by the moisture absorptive film 6, and the life of the organic EL element 2 can be effectively extended.

[0043] In addition, since the moisture absorptive film 6 is formed partially in the non-luminescent part region B on the organic EL element 2, the luminescent part region A of the organic EL element 2 can be prevented from being damaged by heat and the like when forming the moisture absorptive film 6. Furthermore, since the moisture absorptive film 6 is formed partially in the non-luminescent part region B on the organic EL element 2, water and oxygen absorbed to the moisture absorptive film 6 can be prevented from having harmful effects on the metal electrode layer 23 of the luminescent part region A and the like. In addition, it is unnecessary to cover the metal electrode layer 23 with a stable protective film so as to prevent such harmful effects, which is advantageous for the cost and production.

[0044] As shown in Fig. 5, in the case where the organic EL element 2 is driven by a segmented method, the moisture absorptive film 6 may be formed in a non-luminescent

part region B on the organic EL element 2, shown with diagonal lines in Fig. 5.

[0045]

[Effect of the invention] As described above, a moisture absorptive film of the invention, made of an alkaline earth monoxide formed by a PVD method using an alkaline earth peroxide which is stable in the atmosphere as a starting material, is highly pure and highly homogeneous, and its moisture absorbing performance is high. In addition, an organic EL display device of the invention, which is provided with a moisture absorptive film whose moisture absorbing performance is high as the above, can effectively prevent water from coming into the organic EL luminescent layer of the organic EL element and the like, so that the life of the organic EL element can be extended.

[Brief Description of the Drawings]

Fig. 1 is a cross-sectional view of an organic EL display device of an embodiment of the invention.

Fig. 2 is a graph showing the evaluation result of the moisture absorbing performances of moisture absorptive films, and showing the relation between time of the leaving and the diameter of the dark spot.

Fig. 3 is a cross-sectional view of an organic EL display device of another embodiment of the invention.

Fig. 4 is a plan view of the organic EL display device of the another embodiment described above, explaining a region of a non-luminescent part where a moisture absorptive film is formed.

Fig. 5 is a plan view of an organic EL display device of yet another embodiment of the invention, explaining a region of a non-luminescent part where a moisture absorptive film is formed.

Fig. 6 is a cross-sectional view of a conventional organic EL display device.

[Description of Letters or Numerals]

- 1: glass substrate (transparent substrate)
- 2: organic EL element
- 3: back glass substrate (sealing member)
- 4: enclosed space
- 5: adhesive
- 6: moisture absorptive film
- A: luminescent part region
- B: non-luminescent part region

Continued from the front page

(72) Inventor: Masahiro YOKOI

c/o Toyota Motor Corporation

1 Toyota-cho, Toyota-shi, Aichi

(72) Inventor: Koichi FURUYAMA

c/o Toshima Manufacturing Co., Ltd.

1414 Shimonomoto, Higashimatsuyama-Shi, Saitama

F term (reference): 3K007, AB13, BA06, BB01, BB04, BB05

CA01, CB01, DA01, DB03, EB00

FA01, FA02

4K029, AA09, BA43, BC00, BD00

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-260562

(P 2 0 0 0 - 2 6 0 5 6 2 A)

(43) 公開日 平成12年9月22日(2000.9.22)

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード (参考) |
|----------------------------|------|------------|------------|
| H05B 33/04 | | H05B 33/04 | 3K007 |
| C23C 14/08 | | C23C 14/08 | J 4K029 |
| H05B 33/14 | | H05B 33/14 | A |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

| | | | |
|-----------|-----------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平11-65508 | (71) 出願人 | 000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地 |
| (22) 出願日 | 平成11年3月11日(1999.3.11) | (71) 出願人 | 593163449 株式会社豊島製作所 埼玉県東松山市大字下野本1414番地 |
| | | (72) 発明者 | 太田 和秀 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 100081776 弁理士 大川 宏 |

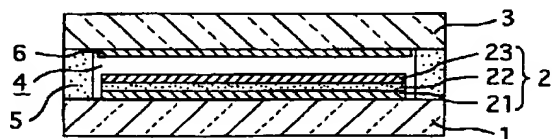
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸湿膜及び有機EL表示装置

(57) 【要約】

【課題】 高純度及び高均質で吸湿性能の高い吸湿膜を提供する。

【解決手段】 透明基板としてのガラス基板1と、透明基板1上に形成された透明電極層21、透明電極層21上に形成された有機EL発光層22及び有機EL発光層22上に形成された金属電極層23よりなる有機EL素子2と、内部に不活性流体を封入しつつ有機EL素子2を被覆するように透明基板1に接合された封止部材としての背面ガラス基板3とを備えている。背面ガラス基板3の内側面には、アルカリ土類過酸化物(BaO₂)をターゲット材料に用いたPVD法により成膜されたアルカリ土類一酸化物(BaO)からなる吸湿膜6が成膜されている。大気中で安定なアルカリ土類過酸化物をターゲット材料として用いることにより、高純度及び高均質で吸湿性能の高い吸湿膜6とする。



- | | |
|--------------------|--------------|
| 1.. ガラス基板 (透明基板) | 21.. 透明電極層 |
| 2.. 有機EL素子 | 22.. 有機EL発光層 |
| 3.. 背面ガラス基板 (封止部材) | 23.. 金属電極層 |
| 4.. 封入空間 | |
| 5.. 吸湿膜 | |

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルカリ土類過酸化物を出発原料に用いた PVD 法により成膜されたアルカリ土類一酸化物からなることを特徴とする吸湿膜。

【請求項 2】 透明基板と、該透明基板上に形成された透明電極層、該透明電極層上に形成された有機 EL 発光層及び該有機 EL 発光層上に形成された金属電極層よりなる有機 EL 素子と、内部に不活性流体を封入しつつ該有機 EL 素子を被覆するように該透明基板に接合された封止部材とを備えた有機 EL 表示装置において、上記有機 EL 素子上の非発光部及び上記封止部材の内側面のうちの少なくとも一方には、アルカリ土類過酸化物を出発原料として用いた PVD 法により成膜されたアルカリ土類一酸化物からなる吸湿膜が形成されていることを特徴とする有機 EL 表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は吸湿膜及び有機 EL 表示装置に関し、詳しくはアルカリ土類一酸化物からなる吸湿膜及びその吸湿膜を備えた有機 EL 表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】表示用ディスプレイデバイスとしては、ブラウン管 (Cathode Ray Tube)、液晶 (Liquid Crystal)、プラズマ (Plasma)、発光ダイオード (Light Emitting Diode) 及び EL (Electro Luminescence) などが従来より知られ、コンピュータ用ディスプレイ、液晶ディスプレイのバックパネルなどに広く利用されている。

【0003】この中でも EL は自発光形であり、また薄膜とすることができるために薄い表示素子として期待されている。そして薄膜型直流 EL として、低電圧で駆動できる有機薄膜 EL が近年注目を集めている。有機 EL 素子は、一般に、透明基板上に形成された透明電極層と、この透明電極層上に形成された有機 EL 発光層と、この有機 EL 発光層上に形成された金属電極層とから構成されている。そして、透明電極層及び金属電極層への通電により、それぞれの電極から注入された正孔と電子とが有機 EL 発光層内で再結合し、このときのエネルギーにより発光現象が生じる。この発光現象は、発光ダイオードと類似した注入発光であり、発光電圧が 10V 以下と低いことが特徴である。

【0004】かかる有機 EL 素子を利用した有機 EL 表示装置としては、上記有機 EL 素子構造を単位画素として、透明基板上にこの単位画素を平面的に二次元配置してマトリクス駆動するものが知られている。これは、透明基板上にストライプ状の透明電極群を、この透明電極群上に有機 EL 発光層を、さらにこの有機 EL 発光層上に透明電極群と互いに直交するストライプ状の金属電極群を順次形成し、透明電極群と金属電極群との交差部分

を単位画素である有機 EL 素子構造として平面的に二次元配置したものである。この方式の表示装置では、電圧のかかった 2 本のストライプ状電極の交差部分が発光部となるので、電圧を印加して発光させるストライプを順次ずらすことで画像を表示することができる。そして、有機 EL 発光層から発せられた光は、直接又は金属電極で反射して透明電極及び透明基板を透過し、該透明基板の表示側表面から出射して視認される。

【0005】ところが、有機 EL 素子に用いられる有機発光材料は、耐水性が低く、湿気により寿命が短くなるという欠点がある。また有機 EL 素子に用いられる Mg 合金などの金属電極層も、水や酸素に対する耐性が低いという欠点がある。そこで、特開平 9-148066 号公報には、有機 EL 素子を封止部材内に封止するとともに、この封止部材の内側面に吸湿剤を配設した有機 EL 表示装置が開示されている。

【0006】この有機 EL 表示装置は、図 6 に示すように、透明なガラス基板 80 と、ガラス基板 80 上に形成された透明電極層 81a、透明電極層 81a 上に形成された有機 EL 発光層 81b 及び有機 EL 発光層 81b 上に形成された金属電極層 81c からなる有機 EL 素子 81 とを備え、内部に不活性ガスを封入しつつ有機 EL 素子 81 を被覆するようにガラス基板 80 に封止剤 82 を介して封止部材 83 が接合されている。そして封止部材 83 の内側面には吸湿剤 84 が粘着剤により固着されている。

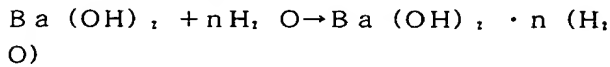
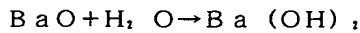
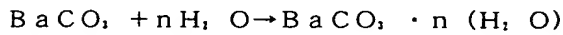
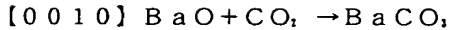
【0007】この有機 EL 表示装置では、内部に不活性ガスを封入しつつ有機 EL 素子 81 を被覆するようにガラス基板 80 の周縁部に封止部材 83 が接合されているため、有機 EL 素子 1 を大気と遮断することができる。また、封止部材 83 の内側面に固着された吸湿剤 84 により、封止剤 82 を介して封入空間内に侵入等した水分を吸湿することができる。したがって、封入空間内の乾燥性を高めて、素子寿命を延ばすことができる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ここに、上記吸湿剤の一つとして、Ca、Ba や Mg 等のアルカリ土類金属の一酸化物が例示される。そして、このアルカリ土類金属一酸化物を出発原料に用いて真空蒸着法やスパッタ法等の PVD 法 (物理蒸着法) を行い、上記封止部材 83 の内側面にアルカリ土類金属一酸化物よりなる吸湿膜を成膜することもできる。

【0009】しかしながら、アルカリ土類金属一酸化物を出発原料に用いた PVD 法によりアルカリ土類金属一酸化物よりなる吸湿膜を上記封止部材 83 の内側面に成膜した場合、以下に示すような問題点がある。すなわち、アルカリ土類金属一酸化物は大気中で不安定であり、水和物や炭酸化物に変化し易い。例えば一酸化バリウム (BaO) は CO_2 や H_2O と以下のように反応して $\text{BaCO}_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ や $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ となる。

、 O ）の水和物や $BaCO_3$ の炭酸化物に変化する。



このため、アルカリ土類金属一酸化物をそのまま粉末で出発原料として用いたり、あるいはその粉末を焼結し、その焼結体を出発原料として用いたりして、PVD法により吸湿膜を成膜した場合、出発原料中に水和物や炭酸化物の不純物が存在するため、安定に成膜することができず、また成膜された膜の品質も不均質で低純度となり、均質で純度の高い吸湿膜、すなわち吸湿性能の高い吸湿膜を成膜することが困難である。

【0011】また、封止部材83の内側面に吸湿膜を成膜した場合、有機EL素子81と吸湿膜との間に封入空間が介在し、両者間に距離があるため、有機EL素子81の有機EL発光層81b等に水分が侵入することを効果的に防止することが困難である。本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、高純度及び高均質で吸湿性能の高い吸湿膜を提供することを解決すべき第1の技術課題とし、有機EL素子の有機EL発光層等に水分が侵入することを効果的に防止することのできる吸湿膜を備えた有機EL表示装置を提供することを解決すべき第2の技術課題とするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記第1の課題を解決する本発明の吸湿膜は、アルカリ土類過酸化物を出発原料に用いたPVD法により成膜されたアルカリ土類一酸化物からなることを特徴とするものである。上記第2の課題を解決する本発明の有機EL表示装置は、透明基板と、該透明基板上に形成された透明電極層、該透明電極層上に形成された有機EL発光層及び該有機EL発光層上に形成された金属電極層よりなる有機EL素子と、内部に不活性流体を封入しつつ該有機EL素子を被覆するように該透明基板に接合された封止部材とを備えた有機EL表示装置において、上記有機EL素子上の非発光部及び上記封止部材の内側面のうちの少なくとも一方には、アルカリ土類過酸化物を出発原料として用いたPVD法により成膜されたアルカリ土類一酸化物からなる吸湿膜が形成されていることを特徴とするものである。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の吸湿膜は、アルカリ土類過酸化物を出発原料に用いたPVD法により成膜されたアルカリ土類一酸化物からなる。アルカリ土類過酸化物は、アルカリ土類一酸化物と違って大気中で安定に保存することができる。このため、アルカリ土類過酸化物の粉末を出発原料としたり、あるいはアルカリ土類過酸化物の粉末を焼結して、この焼結体を出発原料としたりして、PVD法によりアルカリ土類一酸化物からなる吸湿

膜を成膜した場合、出発原料中、例えば焼結体の粒界に水和物や炭酸化物等の不純物が介在することが無いことから、均質で純度の高い吸湿膜を成膜することができる。したがって、アルカリ土類過酸化物を出発原料に用いて成膜された本発明の吸湿膜は高い吸湿性能を発揮する。

【0014】上記アルカリ土類過酸化物とは、アルカリ土類金属の二酸化物、すなわちアルカリ土類金属の酸化物のうち O_2^{2-} を有するものをいい、アルカリ土類金属を空気又は酸素中で熱すること等により生成することができる。アルカリ土類金属にはCa、Sr、Ba、Ra、BeやMgがあり、本発明の吸湿膜にはいずれのアルカリ土類金属も用いることができるが、コスト、高純度材料の入手の容易性や実用性等を考慮すればCa、Sr、BaやMgを好適に用いることができる。

【0015】このアルカリ土類金属過酸化物からPVD法によりアルカリ土類一酸化物よりなる吸湿膜を成膜するには、アルカリ土類過酸化物の粉末を出発原料としたり、あるいはこの粉末を焼結した焼結体を出発原料としたりしてPVD法を行えばよい。アルカリ土類過酸化物の粉末の調整条件は特に限定されず通常の条件とすることができる。例えば、 BaO_2 粉末を得る場合は、Ba粉末、 $BaO \cdot n(H_2O)$ 粉末又は $BaO \cdot CO_2$ 粉末を酸素雰囲気中、500℃程度で加熱することにより、 BaO_2 粉末とすることができる。

【0016】また、アルカリ土類過酸化物の焼結体の焼結条件は特に限定されず、通常の焼結条件とすることができる。例えば、 BaO_2 粉末の焼結体を得る場合は、 BaO_2 の融点が450℃であるため、この温度よりも若干低い温度(400～440℃程度)で30～60分程度、大気中で焼結することができる。なお、アルカリ土類一酸化物たる、例えばBaOを焼結する場合は1000℃程度以上で焼結するため、これと比較してアルカリ土類過酸化物を焼結する場合は低温での焼結が可能なり、コスト面等で有利となる。

【0017】上記PVD法としては特に限定されないが、電子ビーム加熱法やイオンプレーティング法等の真空蒸着法やスパッタ法等を好適に採用することができる。成膜条件も出発原料や成膜する吸湿膜の膜厚等に応じて適宜設定することができる。例えば、電子ビーム加熱法を採用した場合の成膜条件は、

出力 : 1～20kV程度、0.05～0.3A程度
真空度 : 2×10^{-4} Pa以下

成膜速度 : 0.1～1.0nm/sec程度

とすることができ、イオンプレーティング法を採用した場合の成膜条件は、

出力 : 1～20kV程度、0.05～0.3A程度
真空度 : 0.5～ 2×10^{-4} Pa程度 (アルゴン圧力)

成膜速度 : 0.05～0.3nm/sec程度

とすることができ、スパッタ法を採用した場合の成膜条件は、

出力 : 50~500W程度

真空度 : $1\sim 8\times 10^{-4}$ Pa程度 (アルゴン圧力)

成膜速度 : 5~40 nm/sec程度

とすることができる。

【0018】ここに、吸湿膜を有機EL素子上に形成する場合は、成膜時における素子の損傷を抑える観点より、電子ビーム加熱法等の真空蒸着法を採用することが好ましい。上記吸湿膜の膜厚としては特に限定されないが、膜厚が厚くなればなるほど吸湿性能は高くなるので、所望の吸湿性能を発揮するように適宜設定することができる。なお、吸湿膜の膜厚を厚くしすぎると、成膜コストが上昇したり、吸湿膜が剥離したりするおそれがある。このため、有機EL表示装置に適用する場合は、吸湿膜の膜厚を100 μ m以下とすることが好ましく、0.1~30 μ m程度とすることがより好ましい。

【0019】また、本発明の吸湿膜を有機EL表示装置に適用する場合、有機EL素子を覆うように透明基板に接合されて透明基板との間に不活性流体が封入された封入空間を形成する封止部材の内側面に、この吸湿膜を形成することもできるが、有機EL発光層等への水分の侵入をより確実に防ぐ観点から、この吸湿膜は有機EL素子上に形成することが好ましい。この場合、吸湿膜をPVD法により成膜する際に有機EL素子の発光部が熱等により損傷することを防ぐべく、吸湿膜は有機EL素子上の非発光部に部分的に形成することが好ましい。このように有機EL素子上の非発光部に吸湿膜を部分的に形成した場合は、吸湿膜に吸着された水分や酸素が発光部の金属電極層等に悪影響を及ぼすことを阻止することができるとともに、後述するようにかかる悪影響を防止すべく金属電極層を安定な保護膜で覆う必要がなく、コスト面や生産面で有利となる。なお、吸湿膜を有機EL素子上の非発光部に部分的に形成する態様は、時計等のセグメント表示のように、有機EL素子上に非発光部が多く存在したり、マスクでパターンが形成できるほど粗いパターンの場合により好適に適用することができる。

【0020】ここに、吸湿膜は有機EL素子上に全面に形成することも可能であり、この場合、この吸湿膜の上にさらにSiO₂膜や樹脂膜等の保護膜を形成することにより、封止部材を省くことができる。また、有機EL素子上の発光部に吸湿膜を形成する場合(有機EL素子上に全面に吸湿膜を形成する場合を含む)は、吸湿膜に吸着された水分や酸素が金属電極層等に悪影響を及ぼすことを防ぐべく、金属電極層を安定な保護膜(SiO₂膜やMgF膜等)で覆い、その上に吸湿膜を形成することが好ましい。

【0021】また、有機EL素子上の非発光部及び封止部材の内側面の双方に上記吸湿膜を形成することも勿論可能であり、この場合双方の吸湿膜による吸湿効果によ

り、有機EL素子のさらなる長寿命化を図ることができる。このように有機EL素子上に、アルカリ土類過酸化物を出発原料として用いたPVD法により成膜されたアルカリ土類一酸化物からなる吸湿膜が、有機EL素子上の非発光部及び封止部材の内側面のうちの少なくとも一方に形成された本発明の有機EL表示装置では、吸湿性能の高い吸湿膜の吸湿効果により有機EL素子の長寿命化を図ることができる。また、有機EL素子上の非発光部に上記吸湿膜が形成されていれば、有機EL素子の有機EL発光層等と吸湿膜との距離が極めて短くなるため、該有機EL発光層等に水分が侵入することを吸湿膜により確実に防ぐことができ、有機EL素子の長寿命化を効果的に図ることが可能となる。

【0022】この有機EL表示装置は、透明基板と、該透明基板上に形成された透明電極層、該透明電極層上に形成された有機EL発光層及び該有機EL発光層上に形成された金属電極層よりなる有機EL素子と、内部に不活性流体を封入しつつ該有機EL素子を被覆するように該透明基板に接合された封止部材とを備えたものとしてすることができる。

【0023】透明基板としては、通常ガラス基板が用いられるが、合成樹脂基板を用いることもできる。また、透明基板として、フレキシブルな合成樹脂フィルムを用いることも可能である。なお、合成樹脂フィルムを用いた場合は、この合成樹脂フィルム自身を透過して外部から侵入した水分等を吸湿すべく、合成樹脂フィルムとこの合成樹脂フィルム上に形成された透明電極層との間にも、補助的な吸湿膜を形成することが好ましい。

【0024】有機EL素子は、従来と同様、透明基板上に形成された透明電極層と、該透明電極層上に形成された有機EL発光層と、該有機EL発光層上に形成された金属電極層とからなる。透明電極層の材料としては、従来と同様にITO(インジウム錫酸化物)、AZO(Al添加ZnO)、SnO₂などが例示される。この透明電極層はスパッタリングなどの方法により形成することができる。透明電極層のパターンは特に制限されず、ストライプ状など従来と同様のパターンに形成することができる。

【0025】有機EL発光層は、正孔輸送層と、正孔輸送層上に形成された発光体層と、発光体層上に形成された電子輸送層とから、従来と同様に構成することができる。この有機EL発光層は、真空蒸着法、ラングミュアプロジェクト蒸着法、ディップコーティング法、スピンコーティング法、真空気体蒸着法、有機分子線エビタキシ法などを用いて形成することができる。

【0026】金属電極層の材料としては、Mg-Ag合金、Alなどの導電性金属が例示される。この金属電極層は、有機EL発光層上に形成するため、スパッタリングなどの高温や高エネルギーガスが作用する成膜法を用いて形成することができない。したがって、金属電極層

の材料は蒸着法などで形成できる材料から選択される。

【0027】封止部材の形状としては、有機EL素子を封止部材内に気密的に封止しうるものであれば特に限定されない。例えば、一面に開口をもつ箱状あるいは板状の封止ガラスや樹脂等を用い、この封止ガラス等の周縁を透明基板の周縁に接着剤などの封止剤によって接合したり、あるいは箱状の封止部材のみで封入空間を構成しその内部に透明基板及び有機EL素子を配設したりすることができる。

【0028】封止部材と有機EL素子の金属電極層又は吸湿膜との間隔は、一般に10~150 μ mとされる。この間隔が狭すぎると、封止部材と有機EL素子とが接触して有機EL素子が損傷するおそれがある。また、有機EL素子部以外の封入空間にスペーサを介在させて、有機EL素子の損傷を防止することもできる。また封入空間内に封入される不活性物質としては、有機EL素子、封止部材及び封止剤に対して不活性なものであればよく、窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガスなどの不活性ガス、あるいはフッ素系の不活性液体を用いることができる。

【0029】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

(実施例1) 図1に示す本実施例1の有機EL表示装置は、本発明の吸湿膜を封止部材の内側面に設けたものである。

【0030】この有機EL表示装置は、透明基板としてのガラス基板1と、ガラス基板1上に形成されたITO膜からなる透明電極層21、透明電極層21上に形成された有機EL発光層22及び有機EL発光層22上に形成されMg-Ag合金からなる金属電極層23よりなる有機EL素子2と、内部に不活性流体を封入しつつ有機EL素子2を被覆するようにガラス基板1に接合された封止部材としての背面ガラス基板3と、ガラス基板1及び背面ガラス基板3の周縁同士を接合して両者間に封止空間4を形成する封止剤としての接着剤5と、背面ガラス基板3の内側面に形成された吸湿膜6とから構成されている。

【0031】ガラス基板1及び背面ガラス基板3はソーダ石灰ガラスよりなり、板厚はいずれも1.1mmである。透明電極層21は、スパッタリングによりガラス基板1上にストライプ状に形成され、その厚さは1000~2000Åである。また有機EL発光層22は、透明電極層21上のほぼ全面に形成された正孔輸送層と、正孔輸送層上に形成された発光体層と、発光体層上に形成された電子輸送層とから構成され、それぞれ公知の有機材料から蒸着法により形成されて、全体の厚さは1000~1500Åとなっている。

【0032】そして金属電極層23は、マスクを介して蒸着法により厚さ1500~2000Åに形成され、透

明電極層21に対して直交するストライプ状となっている。したがってこの有機EL素子2では、ドットマトリクス方式で駆動される透明電極層21及び金属電極層23を介して有機EL発光層22に直流電圧を印加することにより発光し、その発光は透明電極層21及びガラス基板1を透過してガラス基板1の表面から視認される。また透明電極層21と金属電極層23とで形成されるマトリクスの所定点を選択して通電すれば、その点が画素となるので、ディスプレイとして画像を表示することが可能となる。

【0033】背面ガラス基板3の内側面に形成された吸湿膜6は、アルカリ土類過酸化物を出発原料に用いたPVD法により成膜されたアルカリ土類一酸化物からなる。吸湿膜6は、具体的に二酸化バリウム(BaO₂)粉末を大気中で、440℃×30分の条件で焼結して得られた焼結体をターゲットとして、イオンプレーティング法により成膜された一酸化バリウム(BaO)からなるもので、背面ガラス基板3の内側面に膜厚1.0 μ mの厚さで成膜されている。以下、吸湿膜6の成膜方法を詳細に示す。

【0034】まず、背面ガラス基板3をアルカリ洗浄、純水洗浄、乾燥窒素でのスピン乾燥、超音波を用いたウェット洗浄及び紫外線によるドライ洗浄を順次行い、純水による接触角が5°程度となるように表面を浄化した。そして、蒸着及びスパッタが可能装置を用い、真空度が 2.0×10^{-4} Paの下でRF逆スパッタ(Ar等の気体粒子を基板表面に直接衝突させて洗浄する方法)を施してから、背面ガラス基板3を250℃に加熱し、さらに表面を浄化した。そして、背面ガラス基板3を250℃に加熱した状態で、上記二酸化バリウムの焼結体をターゲットとしてDCイオンプレーティングを行って、背面ガラス基板3の表面に一酸化バリウム(BaO)よりなる吸湿膜6を成膜した。なおイオンプレーティングの成膜条件は以下のとおりである。また得られた吸湿膜6について成分をX線回折及びEPMAにより調べたところ、吸湿膜6はBaOのみからなり、吸湿膜6内に不純物の存在は認められなかった。また吸湿膜6の密度は5.72 g/cm³であり、バルクの密度とほぼ同一であった。

【0035】出力 : 10 kV, 0.15 A
真空度 : 1.33×10^{-1} Pa (Ar圧)
成膜速度 : 50 nm/sec

上記のように吸湿膜6が成膜された背面ガラス基板3と、上記有機EL素子2が形成されたガラス基板1とは、1気圧の窒素ガス雰囲気内で両者の周縁同士が紫外線硬化型の接着剤5により接合される。なお、紫外線硬化型の接着剤を用いることで、接着時に高温となつて有機EL素子2が劣化するような不具合が防止されている。また、接着剤5は、透明電極層21、有機EL発光層22及び金属電極層23が存在せずに出るガラス

基板1の表面に設けられている。こうしてガラス基板1、背面ガラス基板3及び接着剤5により気密な封入空間4が形成され、この封入空間4内には窒素ガスが封入されている。なお、窒素ガスの圧力は室温(25℃)において1気圧となるように設定されている。また封入空間4への窒素ガスの封入は、予め有機EL素子2を形成したガラス基板1と背面ガラス基板3とを窒素ガス中で接着剤6により接合することで行うことができる。

【0036】本実施例の有機EL表示装置では、有機EL素子2を封止する封止部材としての背面ガラス基板3の内側面に、アルカリ土類過酸化物(BaO_2)を出発原料に用いたイオンプレーティング法により成膜されたアルカリ土類一酸化物(BaO)のみからなる吸湿膜6が形成されている。このように大気中で安定なアルカリ土類過酸化物をターゲットとして吸湿膜6を成膜しているので、この吸湿膜6は均質で純度の高いものとなり、したがって高い吸湿性能を発揮する。よって、本実施例の有機EL表示装置では、有機EL素子2の有機EL発光層22等に水分が侵入することを効果的に防ぐことができ、有機EL素子2の長寿命化を図ることができる。

【0037】なお、上記実施例1の有機EL表示装置を製造する場合、大きなガラス基板1及び背面ガラス基板3を用い、ガラス基板1上に複数の有機EL素子2を形成するとともに、背面ガラス基板3の表面全面に又はマスクを使用して所定部位に複数の吸湿膜6を形成した後、所定部位に接着剤5を塗布して両者を接合し、最後に分断することにより、複数の有機EL表示装置を生産性高く製造することができる。

【0038】(比較例1)アルカリ土類金属過酸化物としての BaO_2 の代わりに、アルカリ土類金属一酸化物としての BaO を出発原料に用いること以外は、上記実施例1と同様である。

(比較例2)吸湿膜6を形成しないこと以外は上記実施例1と同様である。

【0039】(評価)上記実施例1並びに比較例1及び2の有機EL表示装置について、吸湿膜6による吸湿性能を評価した。これは、この有機EL表示装置を温度が85℃、相対湿度が85%の高温高湿雰囲気中に放置し、放置前の初期状態に認められた直径8~15 μm のダークスポットが成長する様子を観測することにより行った。その観測結果、すなわち放置時間とダークスポットの直径との関係を図2に示す。なお、図2は試料数30についての平均観測結果を示すものである。また、ダークスポットの直径が大きくなるほど、有機EL素子2内に水分が侵入していること、すなわち吸湿膜6による吸湿性能が低下していることを示す。

【0040】図2から明らかなように、アルカリ土類金属一酸化物としての BaO を出発原料として成膜した吸湿膜を備えた比較例1の有機EL表示装置と、吸湿膜を形成していない比較例2の有機EL表示装置とでは、放

置時間に対するダークスポットの成長割合が大きく、有機EL素子2等が時間とともに大きく劣化している。これに対し、アルカリ土類過酸化物としての BaO_2 を出発原料として成膜した吸湿膜6を備えた実施例1の有機EL表示装置では、比較例1及び比較例2のものと比べて、ダークスポットの成長割合が極めて小さく、有機EL素子2等の水分による劣化度合いが小さい。したがって、アルカリ土類過酸化物としての BaO_2 を出発原料として成膜した吸湿膜6は高い吸湿性能を示すことがわかる。

【0041】(第2実施例)図3及び図4に示す本実施例2の有機EL表示装置は、アルカリ土類過酸化物としての BaO_2 を出発原料として成膜した上記吸湿膜6を有機EL素子2の上に非発光部に部分的に形成したものである。すなわち、この有機EL表示装置では、上記実施例1と同様にガラス基板1の上にドットマトリクス方式で駆動される有機EL素子2を形成した後、マスキング処理を施すことにより、有機EL発光層22の上であって金属電極層23が形成されていない周縁部のみに、上記吸湿膜6を成膜した。なお、図4において、点線斜線で示す領域Aが金属電極層23が形成された発光部領域を示し、この領域の周囲の斜線で示す領域Bが非発光部領域であって吸湿膜6が形成された領域を示す。

【0042】この吸湿膜6は、上記実施例1と同様、アルカリ土類過酸化物としての BaO_2 を出発原料として用いたイオンプレーティング法により成膜した BaO のみからなるもので、その膜厚は実施例1と同様1 μm とされている。その他の構成は上記実施例1と同様である。この有機EL表示装置では、吸湿膜6が有機EL素子2の上であって非発光部領域Bに部分的に形成されているため、有機EL素子2の有機EL発光層22等と吸湿膜6との距離が極めて短くなるため、該有機EL発光層22等に水分が侵入することを吸湿膜6により確実に防ぐことができ、有機EL素子2の長寿命化を効果的に図ることが可能となる。

【0043】また、吸湿膜6は有機EL素子2上の非発光部領域Bに部分的に形成されているため、吸湿膜6を成膜する際の熱等により有機EL素子2の発光部領域Aが損傷することを防ぐことができる。さらに、有機EL素子2上の非発光部領域Bに吸湿膜6が部分的に形成されているため、吸湿膜6に吸着された水分や酸素が発光部領域Aの金属電極層23等に悪影響を及ぼすことを阻止することができる。また、かかる悪影響を防止すべく金属電極層23を安定な保護膜で覆う必要がなく、コスト面や生産面で有利となる。

【0044】なお、図5に示すように、セグメント方式で有機EL素子2を駆動する場合は、有機EL素子2上であって、図5に斜線で示される非発光部領域Bに吸湿膜6を形成することができる。

【0045】

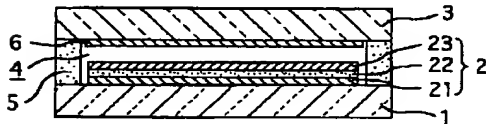
【発明の効果】以上詳述したように本発明の吸湿膜は、大気中で安定なアルカリ土類過酸化物を出発原料に用いたPVD法により成膜されたアルカリ土類一酸化物からなるので、高純度及び高均質で、したがって吸湿性能の高いものとなる。また、このように吸湿性能の高い吸湿膜を備えた本発明の有機EL表示装置は、有機EL素子の有機EL発光層等に水分が侵入することを効果的に防止することができ、有機EL素子の長寿命化を図ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の有機EL表示装置の断面図である。

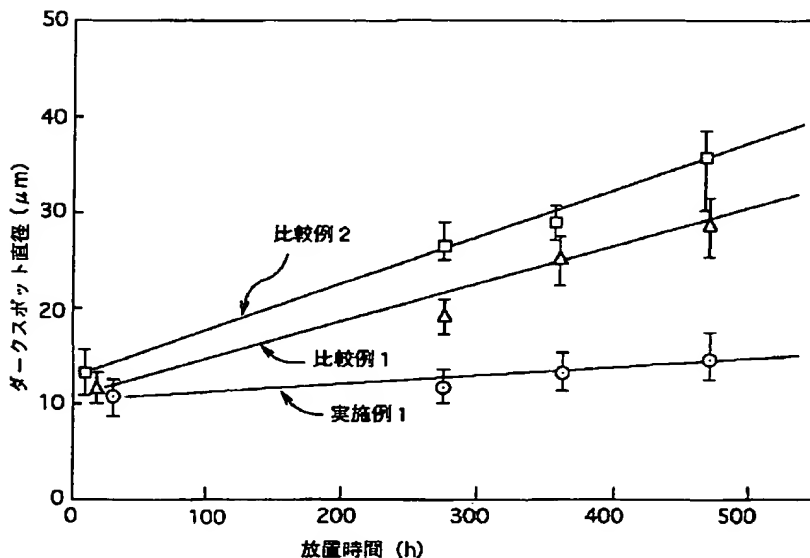
【図2】吸湿膜による吸湿性能の評価結果を示し、放置時間とダークスポット直径との関係を示すグラフである。

【図1】



- | | |
|-----------------|------------|
| 1…ガラス基板（透明基板） | 21…透明電極層 |
| 2…有機EL素子 | 22…有機EL発光層 |
| 3…背面ガラス基板（封止部材） | 23…金属電極層 |
| 4…封入空間 | |
| 5…吸湿膜 | |

【図2】



【図3】本発明の他の実施例の有機EL表示装置の断面図である。

【図4】上記他の実施例の有機EL表示装置の平面図であり、吸湿膜を成膜する非発光部の領域を示す説明図である。

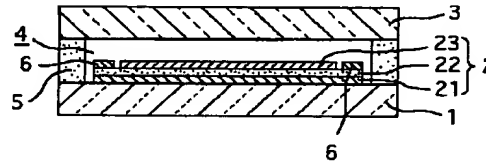
【図5】本発明のさらに他の実施例の有機EL表示装置の平面図であり、吸湿膜を成膜する非発光部の領域を示す説明図である。

【図6】従来の有機EL表示装置の断面図である。

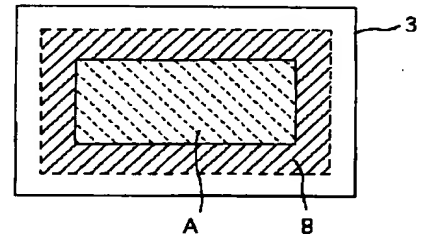
10 【符号の説明】

- | | |
|-----------------|----------|
| 1…ガラス基板（透明基板） | 2…有機EL素子 |
| 3…背面ガラス基板（封止部材） | 4…封入空間 |
| 5…接着剤 | 6…吸湿膜 |
| A…発光部領域 | B…非発光部領域 |

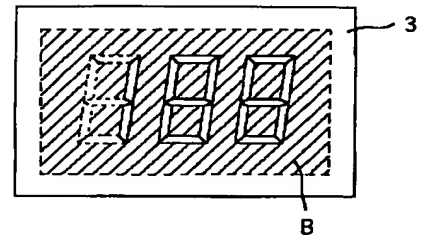
【図3】



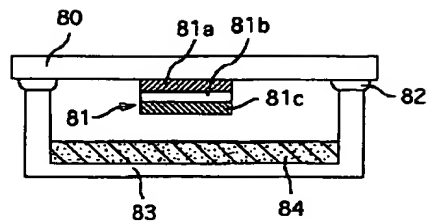
【図4】



【図5】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 横井 正裕
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 古山 晃一
埼玉県東松山市大字下野本1414番地 株式会社豊島製作所内

Fターム(参考) 3K007 AB13 BA06 BB01 BB04 BB05
CA01 CB01 DA01 DB03 EB00
FA01 FA02
4K029 AA09 BA43 BC00 BD00